

Title	Studies on the Design and Luminescent Properties of Novel Phosphors Based on Rare Earth Oxoacid Salts with Layered Structures
Author(s)	金, 善旭
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59201
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について /a> をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	金 善 旭 (Sun Woog Kim)
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 5 4 8 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on the Design and Luminescent Properties of Novel Phosphors Based on Rare Earth Oxoacid Salts with Layered Structures (層状構造を有する希土類オキソ酸塩を母結晶とする新規な蛍光体の設計 および発光特性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 今 中 信 人 (副査) 教 授 町 田 憲 一 教 授 安 藤 陽 一 教 授 桑 畑 進 教 授 井 上 豪 教 授 大 島 巧 教 授 林 高 史 教 授 南 方 聖 司 教 授 宇 山 浩 教 授 平 尾 俊 一 教 授 古 澤 孝 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、高い発光効率を有する新規な蛍光体を実現するために、格子中に十分な発光イオンを付活することが可能である層状の結晶構造を有する希土類オキソ酸塩を母結晶として選択し、蛍光体の設計および発光特性の評価を行った。さらに、格子体積、陽イオンの平均電気陰性度、格子内の結晶場を制御することにより、開発した蛍光体について更なる発光強度の向上を目指した。

第1章では、六方晶II型の希土類オキシ炭酸塩のひとつであるGd₂O₂CO₃を母結晶として選択し、Gd³⁺サイトの一部をY³⁺で部分置換した新規な(Gd_{1-x}Y_xTb_y)₂O₂CO₃緑色蛍光体を合成し、その発光特性の評価を行った。その結果、Y³⁺の固溶によって発光強度は増大し、(Gd_{0.84}Y_{0.05}Tb_{0.11})₂O₂CO₃で最大の発光強度が得られた。この新規蛍光体は、市販の(La_{0.52}Ce_{0.31}Tb_{0.17})PO₄緑色蛍光体に対し、131%という高い相対発光強度を示した。

第2章では、希土類オキシ硫酸塩を母結晶とする新規な(Ln_{1-x}Eu_y)₂O₂SO₄赤色蛍光体および(Ln_{1-y}Tb_y)₂O₂SO₄ (Ln = La および Gd) 緑色蛍光体を合成し、その発光特性の評価を行った。その結果、(Gd_{0.90}Eu_{0.10})₂O₂SO₄および(La_{0.90}Tb_{0.10})₂O₂SO₄において最大の発光強度が得られた。これらの新規蛍光体は、市販の(Y_{0.97}Eu_{0.03})₂O₃赤色蛍光体および(La_{0.52}Ce_{0.31}Tb_{0.17})PO₄緑色蛍光体に対し、それぞれ49%と10%の相対発光強度を示した。

第3章では、希土類オキシハロゲン化合物の中でLaOX (X = ClおよびBr) を母結晶として選択し、La³⁺サイトの一部をCa²⁺またはGd³⁺で部分置換した新規な(La_{1-x}Ca_xFu_y)OCl赤色蛍光体および(La_{1-x}Gd_xTb_y)OBr緑色蛍光体を合成し、その発光特性の評価を行った。その結果、Ca²⁺またはGd³⁺の固溶によって発光強度は増大し、(La_{0.83}Ca_{0.15}Fu_{0.02})OClおよび(La_{0.90}Gd_{0.05}Tb_{0.05})OBrで最大の発光強度が得られた。これらの新規蛍光体は市販の(Y_{0.97}Fu_{0.03})₂O₃赤色蛍光体および(La_{0.52}Ce_{0.31}Tb_{0.17})PO₄緑色蛍光体に対し、それぞれ63%と45%の相対発光強度を示

した。

第4章では、希土類オキシタングステン酸塩のひとつであるGd₂O(WO₄)₂ (= Gd₂W₂O₉) を母結晶として選択し、Gd³⁺サイトの一部をLa³⁺またはCa²⁺で部分置換した新規な(Gd_{1-x}La_xEu_y)₂W₂O₉および(Gd_{1-x}Ca_xEu_y)₂W₂O₉赤色蛍光体を合成し、その発光特性の評価を行った。その結果、La³⁺またはCa²⁺の固溶によって発光強度は増大し、これらの中でも(Gd_{0.56}La_{0.04}Eu_{0.40})₂W₂O₉で最大の発光強度が得られた。この新規蛍光体は、市販の(Y_{0.98}Eu_{0.02})₂O₂S赤色蛍光体に対し、励起波長394nmでは18.9倍、励起波長464nmでは37.0倍の相対発光強度を示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者は高い発光効率を有する新規な蛍光体を実現するため、既存の蛍光体の単なる改良ではなく、新しい母結晶材料を独自に考案した上で、赤色蛍光体としてEu³⁺イオン、また、緑色蛍光体としてTb³⁺イオンを発光イオンとする蛍光体を設計することにより、高い発光効率を有する新規な赤色および緑色蛍光体の開発に成功している。ここで、申請者は格子中に十分な発光イオンを付活することが可能であり、発光イオン間のエネルギー移動が起こりにくい層状の結晶構造を有する希土類オキソ酸塩（希土類オキシ炭酸塩、希土類オキシ硫酸塩、希土類オキシハロゲン化合物、および希土類オキシタングステン酸塩）を新しい母結晶として選択することで、蛍光体の発光強度に大きな影響を与える濃度消光を効率よく抑制させることによって既存の蛍光体を大きく凌ぐ発光強度を実現している。

さらに、申請者は蛍光体の励起・発光過程に電荷移動遷移やd軌道への遷移に関与する場合、蛍光体の発光特性が格子中の発光イオンに対する結晶場の変化に強く影響を受けることに着目し、イオン半径が異なる複数の金属イオンの固溶体を合成し、格子体積を意図的に変化させ、格子中の結晶場を制御することによって、開発した蛍光体の更なる発光強度の向上にも成功している。また、電気陰性度が異なる金属イオンとの固溶体を形成させ、その発光特性を調べることで、格子中の結晶場だけではなく、母結晶から発光イオンへのエネルギー移動効率が蛍光体の発光特性に強く影響を与えることを明らかにしている。

さらに申請者は、近年、新しい発光源として注目されている白色LED用の赤色蛍光体の開発においても、新しい母結晶材料を選択し、さらに、固溶体を形成させることにより格子体積を意図的に制御し、濃度消光の抑制および遷移確率を向上させることで、市販の赤色蛍光体である(Y,Eu)₂O₂Siに比べ、著しく高い発光強度（約20倍）を有する新規な白色LED用の赤色蛍光体の開発にも成功している。

以上のように、本論文では高い発光効率を有する新規な蛍光体の開発を目的とし、既存の蛍光体の単なる改良ではなく、新しい母結晶材料として独自で考案した希土類オキソ酸塩を選択し、さらに、格子中の結晶場、陽イオンの平均電気陰性度、および格子体積を意図的に制御することで、既存の蛍光体を大きく凌ぐ発光強度を実現することに成功している。本論文で見出された蛍光体の設計指針は今後の新規な蛍光体の開発において、一つの重要な指標となり得るものであり、蛍光体開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。